

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

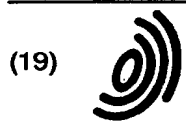
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 955 080 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
10.11.1999 Patentblatt 1999/45

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B01D 53/94**, B01J 29/06,  
B01J 37/30

(21) Anmeldenummer: 99105632.6

(22) Anmeldetag: 19.03.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 08.05.1998 DE 19820515

(71) Anmelder:  
AISI-PENTA Zeolithe GmbH  
92421 Schwandorf (DE)

(72) Erfinder:  
• Tissler, Arno Dr.  
93105 Tegernheim (DE)  
• Turek, Thomas Dr.  
76133 Karlsruhe (DE)

• Kögel, Markus  
67354 Römerberg (DE)  
• Schwieger, Wilhelm Prof. Dr.  
06110 Halle (DE)  
• Rauscher, Marcus  
74592 Kirchberg/Jagst (DE)  
• Mönnig, Ronny  
06120 Halle (DE)  
• Kisnaduth, Kesore  
06110 Halle (DE)

(74) Vertreter:  
Müller-Wolff, Thomas, Dipl.-Ing. et al  
HARWARDT NEUMANN  
Patent- und Rechtsanwälte,  
Brandstrasse 10  
53721 Siegburg (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Reinigung von Abgasen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatormaterials für die Reinigung von  $N_2O$ - und  $NO_x$ -haltigen Abgasen durch Einbringung einer oder mehrerer Metalle aus der Gruppe Kupfer, Eisen, Kobalt, Mangan, Palladium, Rhodium, Platin als Aktivkomponente in ein synthetisches Zeolithmaterial, wobei eine trockene Mischung aus folgenden Komponenten hergestellt wird

- Komponente 1, bestehend aus Ammoniumsalzen,  $NH_3/NH_4$ -Zeolithen oder N-haltigen Verbindungen,
- Komponente 2, bestehend aus hochsilikatischen Zeolithstrukturen mit einem Si-Al-Verhältnis von mehr als 5,
- Komponente 3 eine aktive Komponente, ausgewählt aus einer Verbindung der eingangs genannten Gruppe der Aktivkomponenten, die Komponenten 1, 2, 3 in einer Mühle unter Normaldruck und Normaltemperatur vermischt und bei einer Temperatur von mindestens 300 °C getempert wird, bis der Ionenaustausch vollständig erfolgt ist und anschließend eine Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt.

EP 0 955 080 A1

## Beschreibung

[0001] Es ist bekannt, zur Entfernung von Stickstoffoxiden aus Sauerstoff und Wasser enthaltenden Abgasen zeolithische Katalysatoren zu verwenden, die mindestens eine metallische katalytisch aktive Komponente enthalten. Bei diesen katalytisch aktiven Komponenten handelt es sich um Übergangs- oder Edelmetalle, ausgewählt unter Kupfer, Mangan, Eisen, Kobalt, Rhodium, Palladium und Platin, wobei Eisen und Platin bevorzugt sind.

[0002] Als Träger für die aktiven Komponenten wird ein siliciumreicher Zeolith mit einem Si/Al-Verhältnis von über 5, vorzugsweise 10 - 50 verwendet.

[0003] Das Einbringen der aktiven Komponente in den Zeolithen kann entweder durch Ionenaustausch in wässrigen Metallsalzlösungen oder durch Festkörperionenaustausch sowie auch durch Imprägnierung erfolgen.

[0004] Die Einbringung von Eisen in den Zeolithen durch Festkörperionenaustausch wird in den Zeitschriften Studies in Surface Science and Catalysis 69, Seite 1641 bis 1645 (1991) für Zeolith Y und Studies in Surface Science and Catalysis 94, Seite 665 bis 672 für Zeolithe ZSM-5 beschrieben. Diese Methode des Festkörperionenaustausches stellt eine deutliche Vereinfachung für das Einbringen von Eisen in Zeolithe der ZSM-5-Struktur da, weil sie unter Normaldruck und -temperatur erfolgt.

[0005] Bei der Methode des Festkörperionenaustausches werden zur Herstellung der Fe-Zeolithe auf mechanischem Wege Mischungen aus der  $\text{NH}_4^-$  und/oder H-Form des Zeolithen und einem Eisensalz durch intensives mechanisches Mischen in einer Kugelmühle bei Raumtemperatur hergestellt. Danach wird diese Mischung in einem Kammerofen an Luft kalziniert. Nach dem Kalzinieren wird die Fe-ZSM-5-Zeolithe in destilliertem Wasser intensiv gewaschen und nach Abfiltrieren des Zeolithen getrocknet.

[0006] Nach dem Einbringen der Edelmetalle durch Imprägnierung, wässrigen Ionenaustausch oder durch Vermahlung mit festen Salzen kann das Katalysatormaterial entweder in Pelletform, als Extrudat oder als extrudierten Wabenkörper eingesetzt werden. Dabei kommt es darauf an, daß der Katalysator eine hohe Aktivität bei niedrigen Temperaturen und eine hohe Unempfindlichkeit gegenüber  $\text{SO}_2$  und Wasserdampf aufweist.

[0007] In der Zeitschrift Journal of Catalysis 167, Seiten 256 bis 265 (1997) ist in Figur 1 die Konversion als Funktion der Temperatur bei 1 mbar  $\text{N}_2\text{O}$  für Co-, Cu- und Fe-ZSM-5 dargestellt. Man erkennt, daß die Konversion bei Temperaturen unter 650 K keinen nennenswerten Umfang aufweist. Dieses ist insbesondere für die simultane Reduktion von Distickstoffmonoxid und Stickstoffmonoxid in Abgasen aus industriellen Prozessen und bei Wirbelschichtfeuerungen von Nachteil, so daß ein Bedarf für ein bei niedrigen Temperaturen einsetzbares Katalysatormaterial bestand.

[0008] Für den Einsatz des Katalysatormaterials ist ferner die Langzeitstabilität wichtig, insbesondere in einer Atmosphäre von Wasserdampf und Schwefeldioxid. Es ist bekannt, daß das Katalysatormaterial unter hydrothermalen Bedingungen stabil ist, wenn es unter anaeroben Bedingungen hergestellt wurde. Dieses liegt daran, daß die  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen oxidiert werden in einem wässrigen Medium und dabei Eisenhydroxide ausgefällt werden. Die Herstellung in anaerober Atmosphäre ist jedoch aufwendig und wird außerdem nicht immer zu gleichbleibenden Ergebnissen hinsichtlich der Katalysatoraktivität.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatormaterials für die Reduktion von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  aus Abgasen anzugeben, das unter normalen Bedingungen in einem großtechnischen Maßstab durchgeführt werden kann. Das erzeugte Katalysatormaterial soll eine hohe katalytische Aktivität auch bei niedrigen Reaktionstemperaturen und auch in Gegenwart einer Wasserdampfatmosphäre und  $\text{SO}_2$  aufweisen.

[0010] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die in den Patentansprüchen angegebenen Merkmale gelöst. Es hat sich gezeigt, daß die Anwesenheit von Ammonium,  $\text{NH}_3/\text{NH}_4$ -Zeolithen und N-haltigen Verbindungen bei der Festkörperreaktion im Zeolithmaterial ein hoch wirksames Katalysatormaterial liefert, das für die Entfernung von Distickstoffmonoxid bei der Herstellung von Vor- und Zwischenprodukten für synthetische Polymerfasern und bei der Produktion von Salpetersäure einsetzbar ist. Die Katalysatorpräparation kann in einem Reaktor erfolgen, da hier die Bedingungen exakt kontrollierbar sind, wobei die Komponenten in einer Mühle unter Normaldruck und unter Normaltemperatur vermischt und bei einer Temperatur von mindestens 300 °C getempert werden, bis der Ionenaustausch vollständig erfolgt ist und anschließend eine Abkühlung auf Raumtemperatur vorgenommen wird. Vorzugsweise wird als Mühle zur Vermischung der Komponenten eine Kugelmühle verwendet. Als geeignetes Zeolithmaterial haben sich sowohl Zeolithe vom Typ MFI in der H- oder Ammoniumform als auch Zeolithe vom Mordenith-Typ in der H- oder Ammoniumform sowie Zeolith  $\beta$  in der H- oder Ammoniumform erwiesen.

[0011] Die Mischung wird während der Temperung, vorzugsweise einer stickstoffhaltigen, ammoniak- oder aminhaltigen Atmosphäre, ausgesetzt, wobei die Temperung mit einer Aufheizrate größer 10 K pro Minute erfolgt.

[0012] Im folgenden wird die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigen:

Erfindungsbeispiele 1 - 8    Temperung in Anwesenheit einer stickstoffhaltigen Komponente 2;

Vergleichsbeispiele 1, 2    Temperung ohne Komponente 2

Tabelle über Katalysatoraktivitäten bezüglich der  $\text{N}_2\text{O}$ -Spaltungsaktivität.

## Beispiele

### 5 Herstellung der Katalysatoren

#### Beispiel 1

10 [0013] 0,9 g  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  (Merck) und 5 g  $\text{NH}_4\text{-MFI}$  (SM27, ALSI-PENTA Zeolithe GmbH, Schwandorf) wurden in einer Kugelmühle für 1 h bei Raumtemperatur an Luft gemischt. Die Mischung wurde in einem Kammerofen an Luft in 3 h von Raumtemperatur auf 550 °C aufgeheizt und dort 6 h gehalten. Nach Abkühlen wurde die Mischung intensiv mit Wasser gewaschen, getrocknet und zu Tabletten gepreßt. Nach Zerkleinern und Sieben wurde die gewünschte Katalysatorfraktion erhalten.

#### 15 Beispiel 2

20 [0014] 0,9 g  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  (Merck), 1,5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Merck) und 5 g H-MFI (SH27, ALSI-PENTA Zeolithe GmbH, Schwandorf) wurden in einer Kugelmühle für 1 h bei Raumtemperatur an Luft gemischt. Die Mischung wurde in einem Kammerofen an Luft in 3 h von Raumtemperatur auf 550 °C aufgeheizt und dort 6 h gehalten. Nach Abkühlen wurde die Mischung intensiv mit Wasser gewaschen, getrocknet und zu Tabletten gepreßt. Nach Zerkleinern und Sieben wurde die gewünschte Katalysatorfraktion erhalten.

#### Beispiel 3

25 [0015] 0,9 g  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  (Merck), 1,5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Merck) und 5 g  $\text{NH}_4\text{-MFI}$  (SM27, ALSI-PENTA Zeolithe GmbH, Schwandorf) wurden in einer Kugelmühle für 1 h bei Raumtemperatur an Luft gemischt. Die Mischung wurde in einem Kammerofen an Luft in 3 h von Raumtemperatur auf 550 °C aufgeheizt und dort 6 h gehalten. Nach Abkühlen wurde die Mischung intensiv mit Wasser gewaschen, getrocknet und zu Tabletten gepreßt. Nach Zerkleinern und Sieben wurde die gewünschte Katalysatorfraktion erhalten.

30

#### Beispiel 4

35 [0016] 0,9 g  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  (Merck) und 5 g  $\text{NH}_4\text{-MFI}$  (SM27, ALSI-PENTA Zeolithe GmbH, Schwandorf) wurden in einer Kugelmühle für 1 h bei Raumtemperatur an Luft gemischt. Die Mischung wurde in dem Rohrreaktor, der auch für die Durchführung der Messungen zur Entfernung von Distickstoffmonoxid benutzt wurde, im Stickstoffstrom in 3 h von Raumtemperatur auf 550 °C aufgeheizt und dort 6 h gehalten. Nach Abkühlen wurde die Mischung intensiv mit Wasser gewaschen, getrocknet und zu Tabletten gepreßt. Nach Zerkleinern und Sieben wurde die gewünschte Katalysatorfraktion erhalten.

#### 40 Beispiel 5

45 [0017] 0,9 g  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  und 5 g  $\text{NH}_4\text{-MFI}$  (SM27, ALSI-PENTA Zeolithe GmbH, Schwandorf) wurden in einer Kugelmühle für 1 h bei Raumtemperatur an Luft gemischt. Die Mischung wurde in einem bei 370 °C vorgeheizten Kammerofen gegeben und dort 1 h an Luft gehalten. Nach Abkühlen wurde die Mischung intensiv mit Wasser gewaschen, getrocknet und zu Tabletten gepreßt. Nach Zerkleinern und Sieben wurde die gewünschte Katalysatorfraktion erhalten.

#### Beispiel 6

50 [0018] 0,9 g  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  (Merck) und 5 g  $\text{NH}_4\text{-MFI}$  (SM27, ALSI-PENTA Zeolithe GmbH, Schwandorf) wurden in einer Kugelmühle für 1 h bei Raumtemperatur an Luft gemischt. Die Mischung wurde in dem Rohrreaktor, der auch für die Durchführung der Messungen zur Entfernung von Distickstoffmonoxid benutzt wurde, im Stickstoffstrom in 10 Minuten von Raumtemperatur auf 370 °C aufgeheizt und dort 1 h gehalten. Nach Abkühlen wurde die Mischung intensiv mit Wasser gewaschen, getrocknet und zu Tabletten gepreßt. Nach Zerkleinern und Sieben wurde die gewünschte Katalysatorfraktion erhalten.

55

#### Beispiel 7

[0019] 5 g Ammoniummordenit mit einem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 18 wurden in einer Kugelmühle mit 0,9 g  $\text{FeSO}_4$

x 7H<sub>2</sub>O (Merck) für 1 h bei Raumtemperatur an Luft gemischt. Die Mischung wurde in dem Rohrreaktor, der auch für die Durchführung der Messungen zur Entfernung von Distickstoffmonoxid benutzt wurde, im Stickstoffstrom in 10 Minuten von Raumtemperatur auf 370 °C aufgeheizt und dort 1 h gehalten. Nach Abkühlen wurde die Mischung intensiv mit Wasser gewaschen, getrocknet und zu Tabletten gepreßt. Nach Zerkleinern und Sieben wurde die gewünschte Katalysatorfraktion erhalten.

#### Beispiel 8

**[0020]** 5 g Ammonium-Zeolith  $\beta$  mit einem SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 40 wurden in einer Kugelmühle mit 0,9 g FeSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O (Merck) für 1 h bei Raumtemperatur an Luft gemischt. Die Mischung wurde in dem Rohrreaktor, der auch für die Durchführung der Messungen zur Entfernung von Distickstoffmonoxid benutzt wurde, im Stickstoffstrom in 10 Minuten von Raumtemperatur auf 370 °C aufgeheizt und dort 1 h gehalten. Nach Abkühlen wurde die Mischung intensiv mit Wasser gewaschen, getrocknet und zu Tabletten gepreßt. Nach Zerkleinern und Sieben wurde die gewünschte Katalysatorfraktion erhalten.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0021]** 0,9 g FeSO<sub>4</sub> x 7 H<sub>2</sub>O (Merck) und 5 g Na-MFI (SN27, ALSI-PENTA Zeolithe GmbH, Schwandorf) wurden in einer Kugelmühle für 1 h bei Raumtemperatur an Luft gemischt. Die Mischung wurde in einem Kammerofen an Luft in 3 h von Raumtemperatur auf 550 °C aufgeheizt und dort 6 h gehalten. Nach Abkühlen wurde die Mischung intensiv mit Wasser gewaschen, getrocknet und zu Tabletten gepreßt. Nach Zerkleinern und Sieben wurde die gewünschte Katalysatorfraktion erhalten.

#### Vergleichsbeispiel 2

**[0022]** 0,9 g FeSO<sub>4</sub> x 7 H<sub>2</sub>O (Merck) und 5 g H-MFI (SH27, ALSI-PENTA Zeolithe GmbH, Schwandorf) wurden in einer Kugelmühle für 1 h bei Raumtemperatur an Luft gemischt. Die Mischung wurde in einem Kammerofen an Luft in 3 h von Raumtemperatur auf 550 °C aufgeheizt und dort 6 h gehalten. Nach Abkühlen wurde die Mischung intensiv mit Wasser gewaschen, getrocknet und zu Tabletten gepreßt. Nach Zerkleinern und Sieben wurde die gewünschte Katalysatorfraktion erhalten.

**[0023]** Durchführung der Versuche zur Entfernung von Distickstoffmonoxid

a) Als Versuchsaapparatur für die N<sub>2</sub>O-Entfernung dient ein 300 mm langes Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 11 mm, das in Vorheizzone, die mit Quarzsplit gefüllt ist, und Reaktionszone unterteilt ist. Zur Messung der Temperatur in der Reaktionszone wird ein Thermoelement benutzt, das sich in einem Innenrohr mit 3 mm Außendurchmesser befindet. Getestet wurden jeweils 0,5 ml Katalysator (Split mit 0,315 bis 0,5 mm Durchmesser). Für die Zersetzung von N<sub>2</sub>O wurde ein Gasgemisch bestehend aus 1000 ppm Distickstoffmonoxid in Stickstoff bei einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 60000 NI Gas/l Katalysator h verwendet. Vor den Versuchen wurden die Katalysatoren für 1 h im Stickstoffstrom aktiviert. Der Distickstoffmonoxid-Umsatz wurde durch Messung der N<sub>2</sub>O-Konzentration vor und nach dem Reaktor mit Hilfe eines Infrarot-Photometers bestimmt.

b) Alternativ wurde die Reduktion des Distickstoffmonoxids mit einem Kohlenwasserstoff getestet. Dazu wurde eine Gas Mischung bestehend aus 1000 ppm N<sub>2</sub>O, 4 Vol.% Sauerstoff, 1000 ppm Propan und bis zu 8 Vol.% Wasserdampf (Rest Stickstoff) bei GHSV = 30000 NI Gas/l Katalysator h und ansonsten gleichen Versuchsbedingungen verwendet.

#### V Versuchsergebnisse

a) Zersetzung von Distickstoffmonoxid

**[0024]**

Katalysator	Temperatur (°C)	Umsatz (%)
1	500	86

(fortgesetzt)

Katalysator	Temperatur (°C)	Umsatz (%)
1	400	6
2	500	85
2	400	6
3	500	87
3	400	6
4	500	97
4	400	17
5	500	98
5	400	20
6	500	98
6	400	18
7	500	72
7	400	5
8	500	63
8	400	3
V1	500	45
V1	400	2
V2	500	6
V2	400	0

## b) Reduktion von Distickstoffmonoxid

[0025]

Katalysator	Temperatur (°C)	Wasserzusatz (Vol-%)	Umsatz (%)
1	500	0	99.5
1	400	0	99
1	400	8	98
V1	500	0	99
V1	400	0	95
V2	500	0	60
V2	400	0	2

[0026] Die Versuchsergebnisse belegen eindeutig die Überlegenheit derjenigen Katalysatoren, bei denen eine stickstoffhaltige Komponente während der Präparation benutzt wird.

## Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines Katalysatormaterials für die Reinigung von  $N_2O$ - und  $NO_x$ -haltigen Abgasen durch Einbringung einer oder mehrerer Metalle aus der Gruppe Kupfer, Eisen, Kobalt, Mangan, Palladium, Rhodium, Platin als Aktivkomponente in ein synthetisches Zeolithmaterial,

dadurch gekennzeichnet,  
daß eine trockene Mischung aus folgenden Komponenten hergestellt wird

- Komponente 1, bestehend aus Ammoniumsalzen,  $\text{NH}_3/\text{NH}_4$ -Zeolithen oder N-haltigen Verbindungen,
  - Komponente 2, bestehend aus hochsilikatischen Zeolithstrukturen mit einem Si-Al-Verhältnis von mehr als 5,
  - Komponente 3 eine aktive Komponente, ausgewählt aus einer Verbindung der eingangs genannten Gruppe der Aktivkomponenten,
- die Komponenten 1, 2, 3 in einer Mühle unter Normaldruck und Normaltemperatur vermischt und bei einer Temperatur von mindestens 300 °C getempert wird, bis der Ionenaustausch vollständig erfolgt ist und anschließend eine Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als Zeolithmaterial ein Zeolith vom Typ MFI in der H- oder Ammonium-Form verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als Zeolithmaterial ein Zeolith vom Mordenit-Typ in der H- oder Ammonium-Form verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als Zeolithmaterial ein Zeolith  $\beta$  in der H- oder Ammonium-Form verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß für die Vermischung der Komponenten 1, 2, 3 eine Kugelmühle verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Mischung während der Temperung einer stickstoffhaltigen Atmosphäre ausgesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Temperung in einer ammoniak- oder aminhaltigen Atmosphäre erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Temperung mit einer Aufheizrate > 10 K pro Minute erfolgt.





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 10 5632

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	US 5 171 553 A (LI YUEJIN ET AL) 15. Dezember 1992 (1992-12-15) * Spalte 3, Zeile 50 - Spalte 4, Zeile 65 * * Spalte 5, Zeile 29 - Zeile 38 * * Spalte 5, Zeile 46 - Zeile 61 * ---	1-4	B01D53/94 B01J29/06 B01J37/30
D,Y	VARGA ET AL.: "ZSM-5 zeolites modified by solid-state ion-exchange for NO decomposition" STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS, Bd. 94, - 1995 Seiten 665-672, XP002114685 Amsterdam * Seite 665 - Seite 666 * * Seite 672 *	1-4	
A	EP 0 625 369 A (GRANDE PAROISSE SA) 23. November 1994 (1994-11-23) * Ansprüche 1-13 *	1-4	
A	EP 0 756 891 A (CORNING INC) 5. Februar 1997 (1997-02-05) * Ansprüche 1-7 *	1-4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B01D B01J
Recherchenort <b>BERLIN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>8. September 1999</b>	Prüfer <b>Cubas Alcaraz, J</b>
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04003)

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 99 10 5632

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-09-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5171553 A	15-12-1992	CA 2081830 A	09-05-1993
		DE 69207719 D	29-02-1996
		DE 69207719 T	19-09-1996
		EP 0541008 A	12-05-1993
		JP 2049370 C	25-04-1996
		JP 5245384 A	24-09-1993
		JP 7083821 B	13-09-1995
		KR 9600008 B	03-01-1996
EP 0625369 A	23-11-1994	FR 2705036 A	18-11-1994
		AT 149872 T	15-03-1997
		CA 2123265 A	11-11-1994
		DE 69401983 D	17-04-1997
		DE 69401983 T	14-08-1997
		JP 2610009 B	14-05-1997
		JP 7068131 A	14-03-1995
		US 5582810 A	10-12-1996
		ZA 9403214 A	18-01-1995
EP 0756891 A	05-02-1997	JP 9103653 A	22-04-1997

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**PCT**

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification <sup>5</sup> :</b>  <b>B01J 29/06</b>	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 90/13362</b>  <b>(43) International Publication Date:</b> 15 November 1990 (15.11.90)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/US89/01936 <b>(22) International Filing Date:</b> 5 May 1989 (05.05.89)  <b>(71) Applicant:</b> MOBIL OIL CORPORATION [US/US]; 150 East 42nd Street, New York, NY 10017 (US). <b>(72) Inventors:</b> ABSIL, Peter, Robert ; 811 St. Regis Court, Mantua, NJ 08051 (US). HUANG, Yun-Yang ; 98 William Feather Drive, Voorhees, NJ 08043 (US). <b>(74) Agents:</b> ROBERTS, Peter, W. et al.; Mobil Oil Corporation, 3225 Gallows Road, Fairfax, VA 22037 (US).  <b>†(81) Designated States:</b> AU, BE (European patent), DE (European patent), FR (European patent), GB (European patent), IT (European patent), JP, KR, NL (European patent), SE (European patent).		<b>Published</b> <i>With international search report.</i>
<b>(54) Title:</b> NOBLE METAL CONTAINING CATALYSTS AND A METHOD OF PRODUCING THE SAME  <b>(57) Abstract</b>  A catalyst composition comprises: a noble metal component supported on a porous inorganic support comprising a zeolite and a compound of zirconium. The zirconium compound enhances the stability of the catalyst composition and is introduced by treating the support with a cationic zirconium complex, such as a hydroxychloride of zirconium.		

115 100000

### DESIGNATIONS OF "DE"

Until further notice, any designation of "DE" in any international application whose international filing date is prior to October 3, 1990, shall have effect in the territory of the Federal Republic of Germany with the exception of the territory of the former German Democratic Republic.

#### *FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY*

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	ES	Spain	MC	Monaco
AU	Australia	FI	Finland	MG	Madagascar
BB	Barbados	FR	France	ML	Mali
BE	Belgium	GA	Gabon	MR	Mauritania
BF	Burkina Faso	GB	United Kingdom	MW	Malawi
BG	Bulgaria	GR	Greece	NL	Netherlands
BJ	Benin	HU	Hungary	NO	Norway
BR	Brazil	IT	Italy	RO	Romania
CA	Canada	JP	Japan	SD	Sudan
CF	Central African Republic	KP	Democratic People's Republic of Korea	SE	Sweden
CG	Congo	KR	Republic of Korea	SN	Senegal
CH	Switzerland	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	TD	Chad
DE	Germany, Federal Republic of	LU	Luxembourg	TG	Togo
DK	Denmark			US	United States of America

— 1 —

NOBLE METAL CONTAINING CATALYSTS  
AND A METHOD OF PRODUCING THE SAME

This invention relates to a noble metal containing catalyst useful for hydrocarbon conversion reactions and to a method of producing the same.

Supported metal catalysts possessing hydrogenation-dehydrogenation functionality have found many applications in petroleum refining processes. In these catalysts, a metal or metal compound which provides hydrogenation-dehydrogenation function is supported on a porous, inorganic oxide support such as alumina, silica, silica-alumina or a crystalline material with defined porosity characteristics, such as a zeolite. The support may itself possess catalytic activity e.g. acidic (cracking) activity so that the catalyst as a whole is bifunctional. Typical metals used in these catalysts include noble metals such as platinum, rhenium, iridium and palladium and base metals, especially those of Groups VIA and VIIIA of the Periodic Table (IUPAC Table), especially nickel, cobalt, molybdenum, tungsten and vanadium. Catalysts of this type are conventionally used in petroleum refining and petrochemical processes such as reforming, hydroprocessing e.g. hydrotreating, hydrofinishing, hydrocracking, isomerisation and dewaxing.

In many of these processes, the catalyst becomes deactivated during use because coke (a highly carbon-rich hydrocarbon) becomes deposited on the catalytic sites which then are no longer accessible to the reacting species. Deactivation may also ensue from agglomeration of the metal component under severe conversion conditions especially high temperature or by deposition of poisons. In order to restore catalytic activity and selectivity, the coke is removed either periodically or continuously, by

--2--

oxidative regeneration; the coke-containing catalyst is exposed to a stream of oxygen-containing gas, usually air, which burns the coke off the support. At the same time, many poisons are driven off under the high temperatures which prevail during the regeneration. Oxidative regeneration techniques are widely known and are described, for example, in U.S. Patents Nos. 3,069,362; 3,069,363 and British Patent No. 1,148,545.

Another restorative technique is hydrogen reactivation, which is commonly employed between oxidative regenerations to remove accumulated coke or adsorbed material which can lower catalyst activity. Under the conditions employed in treatments of this kind, the hydrogen reacts with the coke to form hydrogen-enriched compounds which are more mobile and which are removed from the catalyst while adsorbed catalyst poisons are removed by the stripping action of the hydrogen. The hydrogen may be used as such or mixed with inert gases or gas mixture such as nitrogen, methane, carbon dioxide, carbon monoxide or flue gas as described, for instance, in U.S. Patents Nos. 4,358,395 and 4,508,836. Hydrogen treatment may also precede an oxidative regeneration treatment.

One problem which is commonly encountered with these restorative treatments is metal agglomeration. This problem, which is particularly severe with the catalysts containing noble metals, especially platinum and palladium, arises from the use of the high temperatures conventionally associated with oxidative regeneration and with certain hydrogen treatments. Metal agglomeration may also occur if high temperatures are encountered during the actual processing step before regeneration. When agglomeration of the metal component occurs, the particles of the metal component which originally are present in a highly dispersed state on the catalyst coalesce into larger particles. As a result of this phenomenon, the catalyst tends to lose activity and selectivity because many of the reactions requiring bifunctional catalysis rely upon the proximity of the two types of catalytic site for the appropriate mechanistic steps to proceed.

--3--

Processes for redispersing metal components on the support are known and are generally referred to as rejuvenation processes. They are commonly used for reforming catalysts which encounter high temperatures during the endothermic reforming process. Typically, these rejuvenative techniques employ a halogen to redistribute the noble metal component which tends to agglomerate at the high temperatures associated with reforming and oxidative regeneration. Examples of rejuvenative processes may be found in U.S. Patents Nos. 2,906,702; 3,134,732 and 3,986,982. Reference is also made to "Catalyst Deactivation and Regeneration:", Chemical Engineering, 91, No. 23, 12 November 1984. Another typical rejuvenative process is described in U.S. Patent No. 3,134,732 (Kearby), in which a coked platinum catalyst on an alumina support is oxidatively regenerated and then contacted with gaseous halogen at a maximum temperature of 1250°F (675°C) to reduce the crystallite size of the platinum.

Rejuvenation processes such as these may be regarded as at best remedial, in that they attempt to alleviate the problem only after it has arisen. An alternative approach is prophylactic, that is to prevent the problem arising by improving the stability of the dispersed metal component so that it does not agglomerate. It is known that the interaction between the metal component and the substrate will affect the bonding of the metal crystallites. For example, noble metals sinter onto silica supports more strongly than onto alumina supports as discussed in J. Catalysis 55, 348-360 (1978) and AIChE Paper "Sintering/Redispersion in Supported Metal Catalysts: Phenomena and Analyses," Dadyburjor et al, AIChE 1983. See also S. J. Tauster: "Strong Metal-Support Interactions," Ed. by R. T. Baker, S. J. Tauster, and J. A. Dumesic, ACS Symposium Series 298, American Chemical Society, Washington, D.C., 1986, Chapter 1, p. 1.

The present invention is directed to a noble metal containing zeolite catalyst having improved stability and dispersibility of the noble metal component.

--4--

In one aspect, the invention resides in a catalyst composition which comprises:

- (i) a noble metal component supported on
- (ii) a porous inorganic support comprising a zeolite and a compound of zirconium.

In a further aspect, the invention resides in a method of producing a catalyst composition comprising a porous inorganic support including a zeolite, and a noble metal component incorporated on the support, characterized in that the support is treated with a cationic zirconium complex.

The preferred zirconium complex compounds are the zirconium hydroxychloride complexes. The preferred noble metal components are platinum and palladium since these find many catalytic utilities. The preferred zeolite supports are the intermediate pore size zeolites such as ZSM-5, either alone or admixed with a binder such as alumina, silica or silica-alumina.

The present invention provides a noble metal containing catalyst in which the noble metal component is supported on a porous catalyst support comprising a zeolite which has been composited with a complex compound of zirconium. The zirconium complex compound not only improves the dispersability characteristics of the noble metal component but also improves the hydrothermal stability of the catalyst.

The noble metal components which may be used in the present catalysts are selected from Groups IB, VIIA, and VIIIA of the Periodic Table (IUPAC Table) as shown in Fisher Scientific Company Catalog No. 5-702-10 with atomic weights of at least 100. The most common catalytically active noble metals are palladium, rhenium, iridium, platinum and gold and for hydrocarbon conversion processes platinum and palladium are generally the most useful. These metals, especially platinum and palladium, are highly active for hydrogenation-dehydrogenation reactions with hydrocarbon feedstocks and as such find utility in many hydrocarbon conversion processes such as reforming, hydrotreating, hydrocracking, hydrofinishing, dewaxing and isomerisation.



--5--

The amount of the noble metal hydrogenation-dehydrogenation component is selected according to the balance of hydrogenation/dehydrogenation and acidic functionality desired with a bifunctional catalyst and according to the hydrogenation/dehydrogenation activity desired with a monofunctional catalyst. Less of the metal is required when the most active metals such as platinum are used as compared to palladium which does not possess such strong hydrogenation/dehydrogenation functionality. Generally, less than 10 wt. percent metal is used and often not more than 1 wt. percent. The noble metal may be incorporated into the catalyst by conventional techniques, such as impregnation or ion exchange (or both), using solutions of simple or complex ions of the chosen metal e.g. complex cations such as  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .

Alternatively, a compound of the selected noble metal component may be added to the zeolite when it is being composited with a binder or matrix material and after the matrixed catalyst has been formed into particles e.g. by extrusion or pelletising, the noble metal component may be activated by reduction to the zero valent state in conventional manner. The catalyst may be activated by calcination after drying the particles in order to remove organic components used in the synthesis of the zeolite, after which ion-exchange may be carried out as well as impregnation.

The support for the noble metal component comprises one or more zeolites, either alone or composited with a matrix material or binder. The zeolite may itself possess significant catalytic activity or it may be essentially inert so that the resulting catalyst is essentially monofunctional with an essentially inert support or bifunctional with an active support. If the zeolite possesses significant acidic activity (alpha in excess of about 1) the catalyst may be regarded as bifunctional with both acidic and hydrogenation/dehydrogenation functionality; such catalysts are useful in processes such as hydrocracking where the dual functionality is required. The monofunctional catalysts may also be useful where it is desired to carry out shape-selective

--6--

hydrogenation/dehydrogenation reactions, the zeolite providing a shape selective support for the active hydrogenation/dehydrogenation component (the phenomenon of shape selectivity is discussed in Chen et al, "Industrial Application of Shape Selective Catalysis", Catal. Rev.-Sci. Eng. 28 (2 & 3), 185-264 (1986)). Monofunctional catalysts of this kind may be used for reforming as well as hydrotreating and hydrofinishing processes. Thus, both types of supported noble metal catalyst may be useful according to the application at hand.

The support for the noble metal hydrogenation/dehydrogenation component therefore comprises at least one zeolite which may or may not have significant acidic (cracking) activity as measured by its alpha value. A method of determining alpha values is described in U.S. Patent No. 4,016,218 and in J. Catalysis VI, 278-287 (1966).

The zeolites which may be used as the supports for the noble metal components may be characterised as small pore size, intermediate pore size or large pore size zeolites, depending upon the ring system of oxygen atoms in the framework structure of the zeolite. The small pore zeolites such as zeolite A and erionite have eight membered rings, the intermediate pore zeolites such as ZSM-5 have 10 membered rings and the large pore zeolites such as zeolites X and Y have 12 membered rings, as described in J. Catalysis 67, 218-222 (1981). The intermediate pore size zeolites, especially ZSM-5, have achieved significant commercial utility in hydrocarbon processing since their inception and for this reason are considered particularly suitable for compositing with zirconium compounds by the present technique. The preferred intermediate pore size zeolites for hydrocarbon processing include zeolite ZSM-5 (U.S. Patent No. 3,702,886), zeolite ZSM-11 (U.S. Patent No. 3,709,979), zeolite ZSM-12 (U.S. Patent No. 3,832,449), zeolite ZSM-23 (U.S. Patent No. 4,076,842), the synthetic ferrierite zeolite ZSM-35 (U.S. patent No. 4,016,245), and zeolite ZSM-48 (U.S. Patent No. 4,375,573). Large pore zeolites which may be used include zeolite

--7--

X, zeolite Y (including forms such as dealuminised Y, rare-earth exchanged Y, REY, and ultrastable Y, USY), and others having properties consistent with large pore size zeolites such as ZSM-4 (U.S. Patent No. 3,923,639), ZSM-18 (U.S. Patent No. 3,950,496) and zeolite beta (U.S. Patent No. 3,308,069). Zeolite USY is described in U.S. Patents Nos. 3,293,192 and 3,449,070. Zeolites containing a framework element other than, or in addition to, aluminum, e.g., boron, iron, titanium, zirconium, gallium and germanium are also suitable. Such zeolites are described, for example, in U.S. Patents Nos. 3,328,119; 3,329,480; 3,329,481; and 4,414,423; and 4,417,088.

The acidity of the zeolite may be varied by conventional techniques including variation of the silica:alumina ratio, cation exchange e.g. with alkali metal cations to reduce acidity or by selective poisoning, especially with bulky poisons which do not enter the pore structure of the zeolite so that only the surface acidity is modified.

In order to improve the physical strength of the catalysts, the zeolite either on its own or combined with another catalytically active ingredient, is formulated with a matrix or binder in order to improve its crush strength and attrition resistance. The zeolite will therefore generally be incorporated in a clay or other matrix material such as a synthetic metal oxide, especially silica, alumina, silica-alumina, magnesia or a combination of such oxides. Other metal oxides such as silica-magnesia, silica-zirconia, silica-thoria, silica-beryllia, silica-titania or ternary compositions such as silica-alumina-thoria, silica-alumina-zirconia, silica-alumina-magnesia and silica-magnesia-zirconia may also be used. Certain clays may also be used as binder materials, especially acid-treated clays which have superior activity. The zeolite together with any other catalytically active zeolite may be composited with the binder material in a conventional manner to produce the final matrixed catalyst. If a synthetic metal oxide such as alumina or silica or silica-alumina is used as the matrix,

--8--

the zeolite component may be co-gelled with the matrix components or alternatively, a pre-formed zeolite may be added to a gel of the matrix prior to drying. Clays may suitably be composited with the zeolite component by slurring the zeolite with the clay, followed by homogenisation of the slurry and spray drying of the mixture to produce the final matrixed catalyst. Naturally occurring clays which can be composited with the modified zeolite include those of the montmorillonite and kaolin families, which families include the sub-bentonites and the kaolins or others in which the main mineral constituent is halloysite, kaolinite, dickite, nacrite or anauxite. Such clays can be used in the raw state as originally mined or initially subjected to calcination, acid treatment or chemical modification. Techniques for compositing the zeolite with the oxide matrix materials are well established, for example, by extrusion and pelleting.

The relative proportions of zeolite and inorganic matrix may vary widely with the zeolite content ranging from between 1 to 99 percent by weight and more usually in the range of 5 to 80 percent by weight of the composite.

The zeolite component is conventionally composited with the matrix component by mulling or forming a slurry of the two components, suitably with water, to form a mixture which can be formed into the desired particles by the selected technique e.g. extrusion or pelletising. After forming into particles, the catalyst may be dried and activated, usually by calcination followed by any other selected treatment such as cation-exchange or impregnation in order to confer the desired catalytic properties, as described above. The noble metal component may be added during the compositing step in the form of a compound of the noble metal which can be converted to the catalytically active form during the subsequent treatment steps such as calcination or reduction e.g. in hydrogen.

In addition to the noble metal component, the zeolite and any binder, the present catalysts also include a compound containing a complex zirconium cation, especially oxalato- and hydroxalato

--9--

complex cations. The complex cations may also contain other metals, especially aluminum. Thus, suitable zirconium complex cation compounds may include zirconyl compounds with the  $ZrO^{2+}$  cation and specific compounds such as zirconyl acetate  $Zr(OH)_2 \cdot (CH_3CO_2)_2$ , zirconium ammonium salts  $Zr(NH_3)_4 X_{6/n}$  where X is an anion of valency  $n$  especially halogen such as F or Cl, zirconyl carbonate  $ZrOCO_3 \cdot xH_2O$ , zirconium glycolate  $H_2ZrO(C_2H_2O_3)_3$ , zirconium lactate  $H_4ZrO(CH_3CHOHCO_2)_3$ , zirconium oxychloride  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (zirconyl chloride), zirconium phosphate  $ZrO(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ , zirconyl sulfate  $ZrO(H_2PO_4)_2(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ , zirconium tetracetylacetonate  $Zr[OC \cdot CH_3 : CHCOCH_3]_4$ , zirconyl hydroxychloride  $ZrO \cdot (OH)Cl \cdot nH_2O$ , zirconyl nitrate  $ZrO(OH)NO_3$ , and a zirconium hydroxychloride, such as aluminum zirconium hydroxychloride  $Al_3Zr(OH)_9Cl_4$  and the reaction product of equimolar proportions of zirconium aluminum hydroxychloride with glycine. The amount of the zirconium compound is generally from 1 to 25, preferably 2 to 10, weight percent based on the weight of the zeolite.

The stabilizing component may be mixed with the zeolite component of the catalyst and any binders at any suitable stage in the manufacture of the catalyst, for example, by slurring with the zeolite and binder prior to homogenization and drying. Alternatively, the stabilizer could be added to a gel of the binder containing added zeolite. The normal treatments carried out after drying of the catalyst such as ammonium and other cation exchange and, calcination or reduction may take place in the normal way.

A calcination step is conventionally carried out to activate the catalyst to remove residual organic compounds used as directing agents during the synthesis of the zeolite. Calcination at temperatures up to about 1000°F (540°C) is typical, usually in the range of 800°-1000°F (425°-540°C). During the calcination the zirconium complex compound is converted to another form dispersed through the catalyst with the noble metal component if this has

--10--

already been added. It is believed that the zirconium is probably present as the oxide  $ZrO_2$  in one of its structural forms. The amount of zirconium present in the finished catalyst will usually be 1 to 20, preferably 1 to 5 weight percent, as  $ZrO_2$ .

5           The present catalysts may be used in hydrocarbon processing where a metal supported on an active or inactive zeolite is needed for catalytic function. Thus, the present catalysts may be used in hydrogenation and dehydrogenation, hydrodesulfurisation, hydrodenitrogenation, hydrotreating, hydrofinishing, hydrodewaxing, 10 hydrocracking and reforming. The conditions employed will be those appropriate to the selected reaction but because the present catalysts exhibit improved metal component dispersability, it may be possible to employ higher reaction temperatures if metal agglomeration problems have previously been limiting.

15           The catalysts may be regenerated and reactivated by conventional oxidative and hydrogen stripping techniques as described above. Although the present zirconium-containing catalysts exhibit improved dispersability characteristics, rejuvenation techniques may nonetheless be necessary. Thus, halogen 20 rejuvenation may be employed as may the highly effective nitric oxide rejuvenation as described in EP-A-306170.

#### Example

25           A PdZSM-5 catalyst containing a zirconium complex cation compound was prepared by mulling 65 wt. percent ZSM-5 crystals with 0.39 wt. percent Pd as  $Pd(NH_3)_4Cl_2$  dissolved in an aqueous solution of an equimolecular reaction product of glycine and aluminum zirconium hydroxychloride  $Al_3Zr(OH)_9Cl_4$  to provide 3.5 wt. percent zirconium as  $ZrO_2$ . To this was added alpha monohydrate alumina to provide 25.9 wt. percent alumina ( $Al_2O_3$ ) 30 after which mulling was continued to produce an extrudable mull which was extruded to form 0.03 inch (0.8mm) extrudate. The extrudate was calcined by heating at 5°F/min (2.8 C/min) to 900°F (480°C) for 3 hours in 3 vols/vol. catalyst/minute nitrogen and held at 900°F (480°C) while still passing nitrogen at the same rate. It

--11--

was held for a further 1 hour at 900°F (480°C) in 3 vols./vol/min 50% N<sub>2</sub>/50% air and then heated to 1000°F (540°C) at 5°F/min (2.8°C/min) and held at 1000°F (540°C) for 3 hours while passing 3v/v/min. air. The catalyst was designated Catalyst A and contained 0.39 wt.% palladium, in 65 wt. % ZSM-5, 32.5 wt. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 2.5 wt. % ZrO<sub>2</sub>.

For comparison, another catalyst was made by the same procedure without the addition of the zirconium compound. The calcined catalyst identified as Catalyst B contained 0.39 wt. % palladium in 65 wt. % ZSM-5 and 35 wt. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The physical properties of the two catalysts are shown in Table 1 below.

Table 1

Physical Properties of PdZSM-5 Catalysts

	<u>Catalyst A</u>	<u>Catalyst B</u>
Pd, wt %	0.37	0.40
Na, wt %	0.05	0.03
ZrO <sub>2</sub> , wt %	2.51	0.00
<u>Density, g/cc</u>		
Packed	0.63	0.47
Real	2.65	2.64
Particle	1.09	0.83
Surface Area, M <sup>2</sup> /g	232	330
Pore Volume, cc/g	0.54	0.82
Crush, lb/inch <sup>2</sup> (kg./cm <sup>2</sup> )	95 (6.68)	20 (1.41)

The results in Table 1 show that the zirconium containing catalyst had superior crush strength to the one which contained no zirconium.

To demonstrate the effect of zirconium incorporation on the stability of the PdZSM-5 catalyst, a fresh sample of Catalyst A was treated with hydrogen at 800°F (425°C) for one hour to intentionally agglomerate Pd particles. The catalyst is designated as Catalyst C. A sample of Catalyst B was treated under identical conditions and is designated as Catalyst D. In another example, both Catalyst

--12--

A and Catalyst B were treated with a more severe atmosphere of 80% hydrogen and 20% steam at 800°F (425°C) for one hour. These are designated as Catalyst E and Catalyst F, respectively.

The activity for hydrogenation of benzene to cyclohexane (BHA Test) on these catalysts was determined to compare their catalytic performance. In this test, a gaseous mixture containing 100:1 molar ratio of hydrogen and benzene was flowed through a vertical quartz ("Vycor" trademark) tubular reactor, 1/4 inch (6mm) internal diameter and 5 inches (12 cm) long, containing about 250 mg of the catalyst, at a hydrogen flow rate of 200 cc/min, a total pressure of 100 kPa (1 atm), and at temperatures between 75°F (24°C) and 300°F (150°C), depending on the activity of the catalyst. All catalysts were treated with hydrogen at a maximum temperature of 200°C (392°F) before the BHA test.

Table 2  
Benzene Hydrogenation Activity of PdZSM-5 Catalysts

<u>Catalyst</u>	<u>BHA at 100°C</u> <u>Pretreatment</u>	<u>Mole/mole Pd/hr</u>
A	Fresh	23.8
B	Fresh	20.4
C	Reduced, (H <sub>2</sub> , 800°F 425°C/1 hr)	8.7
D	Reduced, 4.1 (H <sub>2</sub> , 800°F 425°C/1 hr)	4.1
E	Reduced  (80%H <sub>2</sub> /20%steam, 800°F/425°C/hr)	5.9
F	Reduced (80%H <sub>2</sub> /20%steam, 800°F/425°C/1 hr)	2.4



--13--

The sintered Pd catalysts were then subjected to nitric oxide rejuvenation by exposure to nitric oxide at 390°F (200°C), 100 kPa (1 atm), for 2.5 hours. The BHA was then redetermined and the results are given in Table 3 below. The BHA activity increased after rejuvenation to levels higher than those of the fresh samples.

Table 3  
Benzene Hydrogenation Activity of Rejuvenated Catalysts  
(NO Treatment at 200°C, 2.5 hr.)

10	<u>Treatment</u>	<u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Support</u>		<u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Support</u>	
		<u>BHA</u>	<u>Catalyst</u>	<u>BHA</u>	<u>Catalyst</u>
	Fresh	23.8	A	20.4	B
	Reduced (H <sub>2</sub> , 800°F(425°C), 1 hour	8.7	C	4.1	D
15	NO treated	36.3		40.5	
	Steamed (80%H <sub>2</sub> /20%steam, 800°F(425°C)/1hr	5.9	E	2.4	F
	NO treated	19.1		19.6	

CLAIMS:

1. A catalyst composition which comprises:
  - (i) a noble metal component supported on
  - (ii) a porous inorganic support comprising a zeolite and a compound of zirconium.
2. A catalyst composition according to claim 1 in which the zeolite comprises ZSM-5.
3. A catalyst composition according to claim 1 or claim 2 and further including a matrix material.
4. A catalyst composition according to claim 3 in which the matrix material comprises alumina, silica or silica-alumina.
5. A catalyst composition according to claim 1 in which the zirconium compound is present in an amount of from 1 to 20 weight percent of the catalyst.
6. A catalyst composition according to claim 1 in which the zirconium compound is present in an amount of from 1 to 5 weight percent of the catalyst.
7. A method of producing a catalyst composition comprising a porous inorganic support including a zeolite, and a noble metal component incorporated on the support, characterized in that the support is treated with a cationic zirconium complex.
8. A method according to claim 7 in which the zeolite comprises ZSM-5.
9. A method according to claim 7 or claim 8 wherein the support includes a matrix material.

--15--

10. A method according to claim 9 in which the matrix material comprises alumina, silica or silica-alumina.

11. A method according to claim 7 in which the zirconium compound comprises a zirconium hydroxychloride.

12. A method according to claim 7 in which the zirconium compound comprises aluminum zirconium hydroxychloride.

10010710

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 89/01936

International Application No

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. 5      B01J29/06		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. 5	B01J	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT<sup>9</sup></b>		
Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	EP,A,253743 (TOTAL) 20 January 1988 see page 3, lines 14 - 16 ---	
A	EP,A,18498 (TEIJIN PETROCHEMICAL INDUSTRIES) 12 November 1980 see page 11, line 27; page 19, c-2 ---	
A	US,A,4057489 (A.A. MONTAGNA) 08 November 1977 ---	
A	DE,A,1951276 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY) 16 April 1970 ---	
A	FR,A,2159320 (UNIVERSAL OIL PRODUCTS) 22 June 1973 ---	
<p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"F" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
25 OCTOBER 1989	20 NOV 1989	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE	T.K. WILLIS	

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

US 89/01936

SA 30500

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

09/11/89

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-253743	20-01-88	FR-A- 2601601	22-01-88
		AU-A- 7572987	21-01-88
		JP-A- 63072349	02-04-88
		US-A- 4830998	16-05-89
EP-A-18498	12-11-80	JP-A- 55129232	06-10-80
		US-A- 4331822	25-05-82
		US-A- 4485185	27-11-84
US-A-4057489	08-11-77	None	
DE-A-1951276	16-04-70	FR-A- 2020577	17-07-70
		GB-A- 1268518	29-03-72
		NL-A- 6915358	14-04-70
		US-A- 3666816	30-05-72
FR-A-2159320	22-06-73	CA-A- 982540	27-01-76
		DE-A- 2254341	17-05-73
		GB-A- 1400797	09-07-75
		JP-A- 48075490	11-10-73
		US-A- 3849340	19-11-74
		US-A- 3763260	02-10-73

EPO FORM P0079

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

